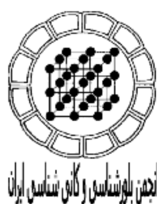
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۵۵۷ تا ۵۶۲



تهیه و تعیین ساختار بلوری شبه چندریخت جدید $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$ با کانال‌های آب دوست

ژانت سلیمان نژاد*[۱]، فائزه مقضی[۱]، هلن استکلی اونز[۲]

۱- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران

۲- انستیتو فیزیک، دانشگاه نیوکاسل، نیوکاسل، سوئیس

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۱، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۱۴)

چکیده: ترکیب $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$ (۲) (که H_2hpydc و DMP، به ترتیب گروه‌های ۴-هیدروکسی پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و ۲، ۹-دی‌متیل-۱، ۱۰-فنانترولین هستند) از روش انتقال پروتون سنتز و ساختار بلوری آن به روش بلورشناسی با پرتو-X تعیین شد. این ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل و گروه فضایی $P_{2/c}$ متبلور شده است و پارامترهای سلول واحد آن a = ۱۰/۸۴۲۳(۴)، b = ۱۳/۴۴۵۷ (۵)، c = ۱۳/۶۴۴۷ (۴) آنگستروم و β = ۹۰/۰۰۴ (۲) درجه هستند. مقدار R نهایی برای ۴۴۲۵ بازتاب مستقل برابر ۰/۰۴۶ است. در واحد بی‌تقارن، یک مولکول کمپلکس مس (II) و پنج مولکول آب هیدراته وجود دارند. اتم مس(II) در ترکیب ۲ دارای هندسهٔ هرم مربعی انحراف یافته است که یک اتم ازت و دو اتم اکسیژن از آنیون ۴-هیدروکسی‌پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلات و دو اتم ازت از مولکول ۲، ۹-دی‌متیل-۱، ۱۰-فنانترولین در پنج موضع کوئوردیناسیونی قرار دارند. این ترکیب شبه چندریختی ترکیب $[Cu(hpydc)(DMP)].3H_2O$ (۱)، است که پیش‌تر گزارش شده است. انباشتگی متفاوت ناشی از حضور تعداد متفاوت مولکول‌های حلال در ساختار بلوری سبب شد که ترکیب ۲ کانال‌های آب دوست حاوی مولکول‌های آب را داشته باشد.

واژه های کلیدی: *ابرمولکول؛ ترکیب‌های انتقال پروتون؛ چندریخت؛ کانال‌های آب دوست.*

مقدمه

ایزومری ابرمولکولی یکی از مهمترین جنبه‌های شیمی ابرمولکول و مهندسی بلور است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را جلب کرده است[۱]. ایزومری سوپرامولکول‌ها نشان می‌دهد که شکاف انرژی آزاد بین اشکال بلوری مختلف کوچک است و فاکتورهای سینتیکی مسئول رشد و در نتیجه تولید ایزومری ابرمولکولی هستند که در اثر شرایط تبلور کنترل می‌شود [۲]. برای هر ترکیب شیمیایی یک یا چند جزیی، راه‌های مختلفی برای انباشتگی سه بعدی امکان پذیر است و برای هر ساختار بلوری خاص انرژی پایداری ثابت وجود دارد که انرژی پایداری طی فرآیند بلوری شدن و یا انتقال فاز ممکن است تغییر کند [۳]. چندریختی به عنوان پیدایش ساختارهای بلوری مختلف برای یک واحد شیمیایی تعریف می‌شود [۴]. شبه چندریخت به همان ترکیب که تعداد مولکول‌های حلال متفاوت دارد و وارد شدن حلال طی فرایند تبلور، اطلاق می‌شود [۵]. گاهی نیز حاصل تغییر نسبت مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی ابرمولکول است [۶] . چندریختی پدیده‌ی شاخصی در زمینه‌ی شیمی حالت جامد است، زیرا مقایسه‌ی بین چندریخت‌های مختلف می‌تواند رویکردی ایده‌ال برای شناخت ارتباط خواص حالت جامد و ساختار انباشته‌ی مولکولی بر اساس همان نوع مولکول ارایه دهد.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۶۶۴۹۵۲۹۱، نمابر: ۰۲۱۶۶۹۷۲۰۷۴، پست الکترونیکی: Janet_Soleimannejad@khayam.ut.ac.ir

برهم‌کنش‌های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی، برهم-کنش‌های π-π و نیز حضور مولکول‌های حلال تاثیر بسزایی بر انباشتگی ساختار مولکولی دارند [۷]. از سوی دیگر، انعطاف پذیری پیکربندی مولکول در چندریختی افزایش می‌یابد [۸]، بنابراین انتخاب دقیق و اصلاح برهم‌کنش‌های ناهم‌ارزی بین مولکولی و طراحی پیکربندی مولکول‌های انعطاف‌پذیر، به یک ابزار بسیار مهم در زمینه‌ی مهندسی بلور تبدیل شده است [۹،۱۰].

کانال‌های آب دوست در غشاهای زیستی اهمیت بسیاری دارند. این کانال‌ها مسئول انتقال یون در غشاهای یاد شده‌اند. گسترش کانال‌های آب دوست مصنوعی یک هدف جذاب در غشاهای الگو گرفته از سیستم‌های زیستی است [۱۱]. در اینجا تهیه ترکیب ابرمولکول $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$ (۲) گزارش می‌شود. این ترکیب شبه چندریخت ترکیب $[Cu(hpydc)(DMP)].3H_2O$ (**۱**) است که پیش‌تر تهیه و گزارش شده است [۱۲]. ساختار این دو ترکیب مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد. هر دو شبه چندریخت ۱ و ۲ ترکیبات انتقال پروتون مس هستند که ترکیبات انتقال پروتون دیگری از مس قبلا از سوی گروه ما گزارش شده است [۱۳].

آماده‌سازی و دستگاه‌ها

همه‌ی مواد استفاده شده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر به کار رفته‌اند. داده‌های پراش پرتو-X تک بلور با بلورنگار مدل Burker SMART (پرتو $k\alpha$ مولیبدن) در دمای ۱۵۰ درجه‌ی کلوین جمع‌آوری شده‌اند. ساختار بلور از "روش مستقیم" تعیین و اصلاح نتایج به روش حداقل مربعات کامل ماتریس کامل بر پایه‌ی F^2 با SHELX-97 انجام شد [۱۴]. برای تهیه‌ی تصاویر از نرم افزار مرکوری استفاده شد [۱۵]. در ترکیب ۲ چگالی الکترونی قابل ملاحظه‌ای در حفره-های ساختار وجود داشتند که به حلال وابسته، ولی به واسطه-ی بی نظمی[1] بسیار زیاد قابل مدل دهی نبود. بنابراین با استفاده از روش به هم فشردن[2] مشارکت الکترونی حلال از کل پراش کم و در نهایت به حل پایدار و تعیین ساختار منجر شد. تعداد مولکول‌های آب بر اساس چگالی الکترونی محاسبه شده تعیین شدند که برابر پنج مولکول بوده است [۱۶]. سابقه اطلاعات بلورشناسی (cif) در مرکز داده‌های بلورشناسی کمبریج با کد CCDC 1440788 به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving .html قابل دریافت است.

روش بررسی

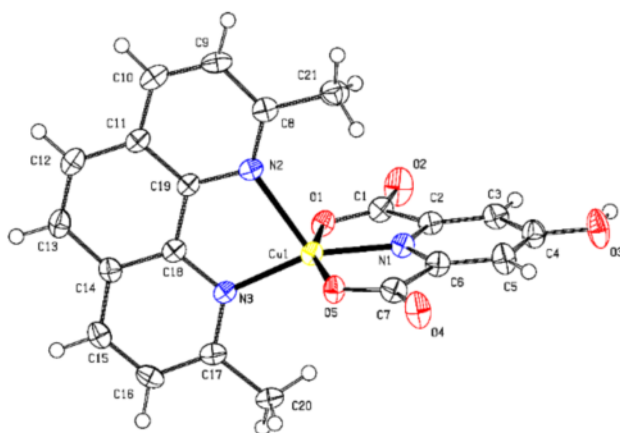
محلول آبی شامل ۰٫۳۸ میلی‌مول (۰٫۰۸ گرم) ۲، ۹-دی‌متیل-۱، ۱۰-فنانترولین و ۰٫۳۸ میلی‌مول (۰٫۰۶ گرم) ۴-هیدروکسی‌پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس محلول اتانولی از ۰٫۳۸ میلی‌مول $CuCl_2.2H_2O$ (۰٫۰۶۴ گرم) به دقت روی محلول آبی لیگاندها لایه‌گذاری شد. تک بلورهای سبز رنگ مکعبی و مناسب برای بلورشناسی، به روش نفوذ آهسته و پس از یک روز به دست آمدند.

بحث و برداشت

ساختار مولکولی ترکیب ۲ در شکل ۱ نشان داده شده که در آن ترکیب ۲ در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2/c$ متبلور شده و مقدار R نهایی برای ۴۴۲۵ بازتاب مستقل برابر ۰٫۰۴۶ است. داده‌های بلورشناسی در جدول ۱ ارایه شده‌اند. در گزارش قبلی ما، ترکیب ۱ گزارش شد که در واحد بی‌تقارن آن دو مولکول مستقل کمپلکس مس(II) و شش مولکول آب هیدراتی وجود داشت. اتم مس در هر دو کمپلکس با هندسه‌ی هرم مربعی انحراف یافته بود و پنج کوئوردیناسیون آن به واسطهٔ یک اتم N و دو اتم O ازآنیون ۴-هیدروکسی پیریدین-۶،۲- دی‌کربوکسیلات و دو اتم N از مولکول ۲، ۹-دی‌متیل-۱، ۱۰-فنانترولین بود. در ترکیب جدید ۲ کمپلکس مس همان ساختار قبلی را داشت با این تفاوت که در هر واحد بی‌تقارن یک مولکول کمپلکس مس(II) و پنج مولکول آب هیدراتی وجود داشتند.

از مقایسه زوایه‌های پیوندی حول اتم مس مشاهده می-شود که در ترکیب ۲ همانند ترکیب ۱، در زوایه‌های پیوندی حول اتم مس (II) دو زاویه‌ی نزدیک به خط N(1)Cu(1)N(3) برابر ۱۵۹٫۷۹(۸) درجه و O(5)Cu(1)O(1) برابر ۱۵۹٫۷۸(۷) درجه وجود دارد (این زوایه‌ها برای ترکیب ۱ برابر مقدار ۱۶۸٫۶۸(۷) درجه برای N(1)Cu(1)N(3) و ۱۵۹٫۵۹(۶) درجه و برای O(5)Cu(1)O(1) است) و بقیه‌ی زوایه‌ها به جز زاویه-ی N(2)Cu(1)N(1) نزدیک به نود درجه هستند. بنابراین می‌توان گفت که ترکیب ۲ مانند ترکیب ۱ دارای ساختار هرم مربعی انحراف یافته است و اتم N(2) در موقعیت محوری قرار دارد.

1- Disorder
2- Squeeze



شکل۱ ساختار مولکولی ترکیب ۲ (مولکول‌های آب برای وضوح بهتر حذف شده‌اند).

جدول۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$، (۲)

فرمول	$C_{21}H_{15}CuN_3O_5$
وزن مولکولی(g/mol)	۴۵۲/۹۰
سیستم بلوری	تک میل
گروه فضایی	$P_{2/c}$
a (Å)	a = ۱۰/۸۴۲۳(۴)
b (Å)	b = ۱۳/۴۴۵۷(۵)
c (Å)	c = ۱۳/۶۴۴۷(۵)
(°) β	β = ۹۰/۰۰۴(۲)
حجم سلول واحد $(Å^3)$	۱۹۸۷/۹۴(۱۲)
تعداد واحد فرمولی در سلول واحد	۴
چگالی(mg/cm^3)	۱/۵۷۶
دما (کلوین)	۱۵۰
R_1	۰/۰۴۶۵
WR_2	۰/۱۲۳۳
R_{int}	۰/۰۳۶۹
Goodness-of-fit on F^2	۱/۰۴۰
تعداد بازتاب های مستقل	۴۴۲۵

پارامتر هندسی τ ($\tau = \frac{\alpha-\beta}{60}$ که در آن β و α بزرگترین زوایا حول اتم مرکزی هستند) برای ساختارهای پنج کوئوردیناسیون به عنوان شاخص برای تعیین ساختار دو هرمی مثلثی و یا هرم مربع القاعده است. مقدار τ برای ساختار دوهرمی مثلثی کامل برابر یک و برای هرم مربع القاعده برابر صفر است و برای مقادیر بین صفر و یک ساختار بین دو هرمی مثلثی و هرم مربع القاعده است. برای ترکیب ۲ مقدار τ برابر ۰/۰۰۱۶ است که بسیار نزدیک به صفر بوده و تایید می‌کند که ساختار این ترکیب دارای هندسه هرم مربع القاعده‌ی انحراف یافته است [۱۷].

طول پیوندهای Cu-O(1) و Cu-O(5) در ترکیب ۱ به ترتیب برابر (۱)۲/۰۳۱ و (۱)۲/۰۲۳ و در ترکیب ۲ به ترتیب برابر با (۲)۲/۰۲۵ و (۲)۲/۰۲۶ آنگستروم است که تقریبا طول هر چهار پیوند مشابه یکدیگر است. طول پیوند Cu-N(1)، Cu-N(2) و Cu-N(3) در ترکیب ۲ به ترتیب برابر (۲)۱/۸۹۰، (۲)۲/۱۴۲ و (۲)۱/۹۸۴ آنگستروم و در ترکیب ۱ برابر

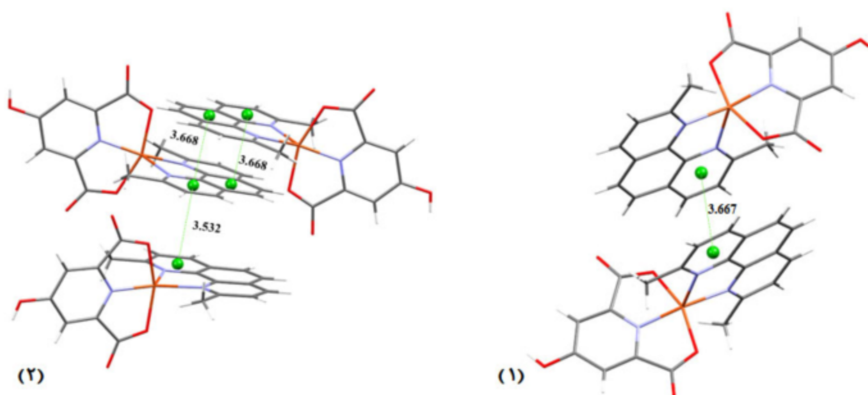
(۲)۱٫۹۸۲، (۲)۲٫۲۲۶ و (۲)۱٫۸۹۶ آنگستروم است که طول بلندتر پیوند Cu-N(2) می‌تواند در اثر انحراف یان-تلر ایجاد شده باشد. طول پیوندهای C(7)-O(5)، C(7)-O(4)، C(1)-O(1) و C(1)-O(2) در ترکیب ۲ به ترتیب برابر (۳)۱٫۲۶۸، (۳)۱٫۲۳۱، (۳)۱٫۲۷۱ و (۳)۱٫۲۲۹ آنگستروم است که به گروه‌های کربوکسیلات لیگاند ۴-هیدروکسی‌پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلات از طریق اتم‌های O(1) و O(5) به یون مس(II) کوئوردیناسیون شده‌اند، نشان می‌دهد که در اثر کوئوردیناسیون شدن، پیوند C-O تضعیف شده است و اندکی طول آن افزایش یافته است. در جدول ۲ برخی از زاویه‌ها و فاصله‌های پیوند انتخابی آورده شده‌اند.

در ترکیب ۲ برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیون شامل پیوندهای هیدروژنی از نوع O−H···O و C−H···O و برهم‌کنش‌های π-π و C-H..π وجود دارند که به نظر می‌رسد برهم‌کنش‌های اخیر مسئول شکل‌گیری کانال‌های آب دوست هستند. در این ترکیب، برهم‌کنش‌های π-π بین بخش‌هایی از حلقه‌های DMP با فاصله‌های ۳٫۵۳۲ و ۳٫۶۶۸ مشاهده می‌شوند (شکل ۲). چنانکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در ترکیب ۱ یک برهم‌کنش π-π با فاصله‌ی ۳٫۶۶۷ آنگستروم بین حلقه‌های DMP مجاور وجود دارد.

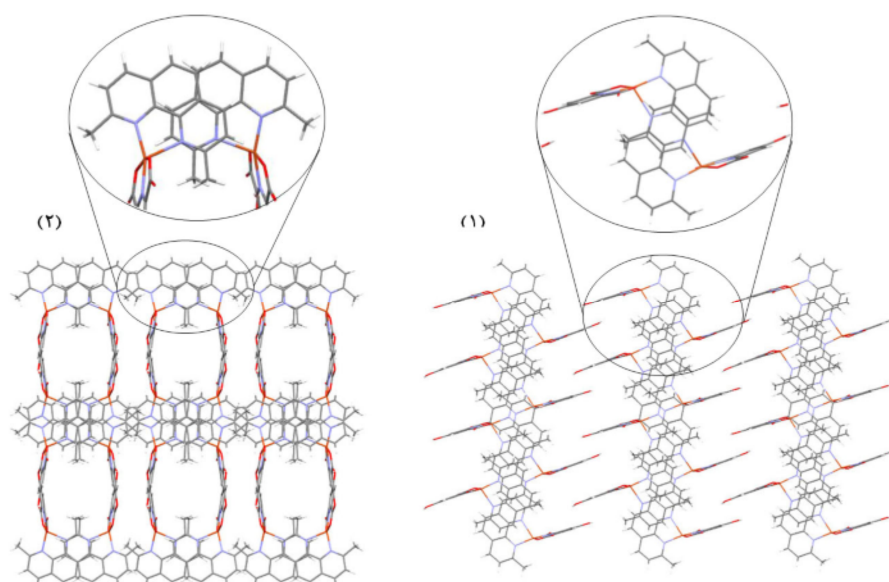
در ترکیب ۱ نیز مشاهده می‌شود که حلقه‌های DMP در خلاف جهت یکدیگر قرار دارند و در ترکیب ۲ حلقه‌های DMP به صورت یک در میان خلاف جهت یکدیگرند. به علاوه چنانکه در ساختار انباشته این دو ترکیب مشاهده می‌شود، جهت گیری حلقه‌های DMP مجاور در ترکیب ۲ (که اندکی نسبت به هم زاویه‌دارند) سبب شده است که گروه‌های hpydc در راستای هم قرار گرفته و فضای خالی برای شکل گیری کانال‌های آب دوست فراهم شود اما در ترکیب ۱ حضور گروه‌های hpydc به گونه ای است که مانع از تشکیل کانال شده است (شکل ۳).

جدول۲ پیوندها و زاویه‌های انتخابی (آنگستروم و درجه) ترکیب ۲ $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$.

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (□)	
Cu(1)-N(1)	۱٫۸۹۱(۳)	O(1)-Cu(1)-O(5)	۱۵۹٫۷۸(۹)
Cu(1)-N(3)	۱٫۹۸۴(۳)	N(1)-Cu(1)-N(2)	۱۲۰٫۱۹(۱۱)
Cu(1)-O(1)	۲٫۰۲۵(۲)	N(3)-Cu(1)-N(2)	۷۹٫۸۸(۱۰)
Cu(1)-O(5)	۲٫۰۲۶(۲)	N(1)-Cu(1)-O(5)	۸۰٫۰۱(۱۰)
Cu(1)-N(2)	۲٫۲۱۲(۳)	O(5)-Cu(1)-N(2)	۱۰۲٫۴۷(۹)
O(5)-C(7)	۱٫۲۶۸(۳)	N(1)-Cu(1)-N(3)	۱۵۹٫۷۹(۱۱)
O(4)-C(7)	۱٫۲۳۱(۳)	N(1)-Cu(1)-O(1)	۸۰٫۵۷(۱۰)
O(1)- C(1)	۱٫۲۷۱ (۳)	N(3)-Cu(1)-O(1)	۹۷٫۴۹(۹)
O(2)- C(1)	۱٫۲۲۹(۳)	**C(1)-O(1)-Cu(1)**	۱۱۴٫۶۹(۱۹)

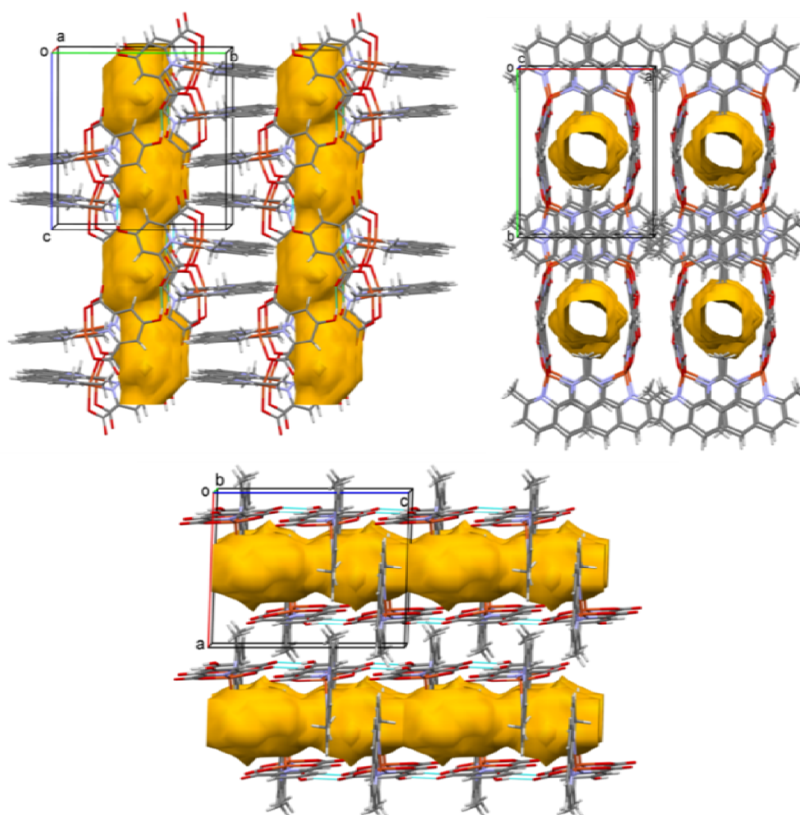


شکل۲ نمایش تفاوت برهم‌کنش‌های π-π در ترکیب‌های ۱ و ۲.



شکل۳ ساختار انباشته‌ی ترکیب‌های ۱ و ۲.

تفاوت در برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیون، بین ترکیب‌های ۱ و ۲ و نیز تفاوت در تعداد مولکول‌های حلال سبب شده است که انباشتگی این دو چندریخت یکسان مشابه نباشد و منجر به تشکیل ساختار انباشته‌ی با کانال‌های آب دوست شده است. این کانال‌ها در راستای سه محور بلور نگاری در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



شکل۴ نمایش کانال‌های آب دوست درساختار انباشته‌ی ترکیب ۲ در راستای سه محور بلورشناسی.

برداشت

ترکیب ابرمولکول ۲، $[Cu(hpydc)(DMP)].5H_2O$، از روش انتقال پروتون تهیه و ساختار آن به روش بلورشناسی تعیین شده است. مقایسهٔ ساختار این ترکیب و شبه چندریخت آن که تنها در تعداد مولکول‌های آب متفاوت است، نشان داد که برهم‌کنش‌های نا هم ارزی بین مولکولی و تعداد مولکول‌های حلال نقش بسزایی در انباشتگی ساختار مولکولی ایفا می‌کنند. به نحوی که ساختار بلوری ترکیب ابرمولکول ۲ دارای کانال-های آب دوست است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب دقیق و اصلاح برهم‌کنش‌های بین مولکولی، یک ابزار قدرتمند برای طراحی پیکربندی‌های انعطاف‌پذیر و مهندسی بلور است.

مراجع

[1] Zhang J. P., Lin Y. Y., Huang X. C., Chen X.-M., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 5495.

[2] Masaoka S., Tanaka D., Nakanishi Y., Kitagawa S., Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 2530.

[3] Blagden N., Davey R. J., Cryst. Growth Des., 2003, 3, 873.

[4] Herbstein F. H., Cryst. Growth Des., 2004, 4, 1419.

[5] (a) T. L. Threlfall, Analyst, 1995, 120, 2435; (b) C. Bilton, J. A. K. Howard, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, G. R. Desiraju, F. H. Allen and C. C. Wilson, Chem. Commun., 1999, 1675.

[6] Soleimannejad J., Esfandiar Nazarnia and H. Stoeckly-Evans, J. Mol. Struc., 2014, 1076, 620.

[7] Zhang H. Y., Zhang Z. L., Ye K. Q., Zhang J. Y., Wang Y., Adv. Mater., 2006, 18, 2369.

[8] (a) Kumar V. S. S., Pigge F. C., Rath N. P., Chem. Commun., 2003, 1554; (b) J. Starbuck, R. Docherty, M. H. Charlton and D. Butter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, 677; (c) D. Buttar, M. H. Charlton, R. Docherty and J. Starbuck, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 763; (d) R. M. Vrcelj, E. E. A. Shepherd, C. S. Yoon, J. N. Sherwood and A. R. Kennedy, Cryst. Growth Des., 2002, 2, 609.

[9] Desiraju G. R., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311; (b) D. Braga, Chem. Commun., 2003, 2751; (c) G. R. Desiraju and T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford, 1999.

[10] Steiner T., Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 48.

[11] Yui N., Supramolecular Design for Biological Applications, 2002, p320, CRC Press.

[12] Soleimannejad J., Aghabozorg H., Manteghi F., Najafi S., Acta Cryst., 2009. E65, m761.

[13] Soleimannejad J., Aghabozorg H., J. Attar Gharamaleki, Journal of Crystallography and Mineralogy, 2011, 19 (2), 35.

[14] Bruker (1998). SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[15] Macrae C. F., Bruno I. J.,. Chisholm J. A, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor J. , van de Streek and P. A. Wood, J. Appl. Cryst., 2008, 41, 466.

[16] Spek L., Acta Cryst., 2015, C71, 9.

A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 1349.

[17] A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1984, 1349.